

Go to Doc#

☐ Generate Collection ☐ Print

Oct 6, 2004

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

PRIORITY-DATA: 1993JP-0130221 (June 1, 1993)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 3574461 B2</u>	October 6, 2004		008	H01B013/00
<input type="checkbox"/> <u>JP 06342607 A</u> ✓	December 13, 1994		005	H01B013/00

INT-CL (IPC): B21F 19/00; C01G 1/00; C04B 35/00; H01B 12/04; H01B 13/00

BASIC-ABSTRACT:

Prod'n. comprises: (a) heat treating a powder which consists mainly of oxide superconductive material; (b) Covering the powder with a metal sheath; (c) wire drawing and rolling the metal sheath; (d) heat treating the metal sheath. Heat treatment is carried out at 550-760 deg. C under vacuum.

USE/ADVANTAGE - Heat treatment under reduced pressure conditions removes adsorbed gas in the powder, preventing the expansion of the wire rod developed in heat treatment after rolling. The result produces long wire rod having uniform superconductive characteristics. No expansion of the wire rod disturbs the structure of the superconductor. The resulting oxide superconductive wire rod has high critical current density.

Go to Doc#

**End of Result Set**

☐ Generate Collection ☐ Print

Dec 13, 1994

SATO, KENICHI

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO

Previous Doc      Next Doc      Go to Doc#

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06:15:37 JST 02/03/2007

Dictionary: Last updated 12/22/2006 / Priority:

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] After heat-treating the powder which makes an oxide superconductor the main ingredients, cover with a metal sheath, and after giving \*\*\*\* processing and rolling processing, are the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod heat-treated further, and it sets at the process of said \*\*\*\* processing. The manufacture method of the oxide superconductivity wire rod characterized by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere.

[Claim 2] It covers with a metal sheath, after heat-treating the powder which makes an oxide superconductor the main ingredients. After fitting in after giving \*\*\*\* processing, considering it as a multicore line and giving \*\*\*\* processing and rolling processing, are the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod heat-treated further, and it sets at the process of \*\*\*\* processing after [ said ] fitting in and considering it as a multicore line. The manufacture method of the oxide superconductivity wire rod characterized by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere.

[Claim 3] The manufacture method of the oxide superconductivity wire rod according to claim 2 characterized by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere in the process of \*\*\*\* processing before [ said ] fitting in and considering it as a multicore line.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture method of an oxide superconductivity wire rod, and relates to the manufacture method of an oxide superconductivity wire rod of having high critical current density especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing of a ceramic system, i.e., an oxide superconductor, attracts attention as superconducting materials in which the recent years more high critical temperature is shown. In it, 90K and a bismuth system show 110K, a thallium system shows the about 120K high critical temperature, and, as for the yttrium system, utilization is expected.

[0003] In these oxide superconductors, the oxide superconductivity wire rod of the single fiber which has high critical current density is obtained by covering with a metal sheath, after heat-treating powder, and heat-treating further, after giving \*\*\*\* processing and rolling processing. Moreover, after covering with a metal sheath after heat-treating the powder which makes an oxide superconductor the main ingredients, fitting in after giving \*\*\*\* processing, considering it as a multicore line and giving \*\*\*\* processing and rolling processing, the oxide superconductivity multicore wire rod which has high critical current density similarly is obtained by heat-treating further. Furthermore, in manufacture of such an oxide superconductivity wire rod, it is conventionally known by repeating the step of rolling processing and heat treatment two or more times that the oxide superconductivity wire rod which has higher critical current density will be obtained.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] When applying an oxide superconductivity wire rod to a cable or a magnet, it is required to have high critical current density in addition to the high critical temperature. Moreover, in a long oxide superconductivity wire rod, it is also required to have the uniform characteristic.

[0005] The critical current density of the oxide superconductivity wire rod of single fiber and multicore produced by the conventional method mentioned above is 30,000A/cm<sup>2</sup> in an about 10cm short length wire rod. The above high value is acquired.

[0006] However, in manufacture of a long wire rod, the phenomenon in which a wire rod will swell in the case of heat treatment after rolling performed for sintering arises. In the case of the short length wire rod, it escapes from the gas to which it stuck at the process to sintering in the end of precursor powder from the both ends of the wire rod in the case of heat treatment, but it is for fully not escaping from the gas to which it stuck in the end of precursor powder in the case of heat treatment in the case of a long wire rod, and expanding within a wire rod. And there was a problem that the superconductivity characteristic of a wire rod will be uneven, by expansion of this wire rod. Moreover, in order that superconductivity object tissue might be in disorder with expansion of a wire rod, there was also a problem that critical current density will fall.

[0007] The critical current density of the long wire rod manufactured by the conventional method from these things, for example, a 100m class oxide superconductivity wire rod, is

10,000A/cm<sup>2</sup>. Only the value of the grade was acquired.

[0008] The purpose of this invention solves an above-mentioned problem, and there is in offering the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod of the long picture which has high critical current density.

[0009]

[Means for solving problem] [ the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod by invention of Claim 1 ] After heat-treating the powder which makes an oxide superconductor the main ingredients, cover with a metal sheath, and after giving \*\*\*\* processing and rolling processing, are the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod heat-treated further, and it sets at the process of \*\*\*\* processing. It is characterized by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere.

[0010] [ the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod by invention of Claim 2 ] It covers with a metal sheath, after heat-treating the powder which makes an oxide superconductor the main ingredients. It is the manufacture method of the oxide superconductivity wire rod further heat-treated after fitting in after giving \*\*\*\* processing, considering it as a multicore line and giving \*\*\*\* processing and rolling processing, and is characterized by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere in the process of \*\*\*\* processing after fitting in and considering it as a multicore line.

[0011] The manufacture method of the oxide superconductivity wire rod by invention of Claim 3 is characterized by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere in invention of Claim 2 also in the process of \*\*\*\* processing before fitting in and considering it as a multicore line.

[0012]

[Function] According to this invention, heat treatment among decompression atmosphere is given in the process of \*\*\*\* processing. By heat treatment under this decompression atmosphere, the adsorption gas in the end of precursor powder can be removed, and expansion of the wire rod produced like before in the case of heat treatment after rolling can be prevented.

[0013] Heat treatment aiming at this \*\* gas is performed in the process of \*\*\*\* processing after covering the end of precursor powder with a metal sheath. Therefore, the once removed gas does not adsorb again in the end of precursor powder. Moreover, heat treatment for this \*\* gas is performed before the density in the end of precursor powder becomes high by rolling processing. Therefore, adsorption gas can be removed efficiently.

[0014] Moreover, according to this invention, heat treatment in the process of this \*\*\*\* processing is performed at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C. Therefore, adsorption gas can be removed efficiently, without affecting the characteristic in the end of

precursor powder.

[0015] Generally, the melting point in the vacuum atmosphere in the end of precursor powder is about 760 degrees C, and it is desirable to perform heat treatment below by the melting point. Since critical current density will decrease on the other hand when \*\*\*\*\* decomposes and non-\*\*\*\*\* is made if it heat-treats at a temperature lower than 550 degrees C, it is desirable to perform heat treatment above 550 degrees C.

[0016]

[Working example]

(Example 1) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub> And using CuO, these were blended so that it might become the composition ratio of Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.81:0.40:1.98:2.21:3.03. In the atmosphere, it set at 750 degrees C for 12 hours, this blended powder was further set at 800 degrees C for 8 hours at decompression atmosphere 1Torr, and it heat-treated in order of 8 hour \*\* at 760 degrees C. In addition, it ground after each heat treatment. The ball mill ground further the powder pass such heat treatment and pulverization, and submicron powder was obtained. After giving heat treatment at 800 degrees C for 2 hours, it was filled up with this powder into the silver pipe with an outer diameters [ 12mm of ], and an inside diameter of 9mm.

[0017] After \*\*\*\*(ing) powder with which it filled up into this silver pipe to 9mm in diameter, heat treatment of 10 hours was given among the decompression atmosphere of 3Torr at each temperature of 400, 500, 550, 600, 650, 700, 750, and 800 degrees C. Then, \*\*\*\* processing of what was obtained by doing in this way was further carried out until it was set to 1.0mm in diameter.

[0018] Next, after carrying out rolling processing of the wire rod after this \*\*\*\* processing so that it may be set to 0.17mm in thickness, heat treatment of 50 hours was given at 850 degrees C. Then, further, rolling processing was carried out until it was set to 0.14mm in thickness, and heat treatment of 50 hours was given at 850 degrees C.

[0019] Thus, the oxide superconductivity wire rod of 10m in length the long picture was produced, and the critical current density of the obtained wire rod was measured. The result is shown in drawing 1 . In drawing 1 , a horizontal axis shows the temperature in the case of the heat treatment performed in the process of \*\*\*\* processing (degree C), and the vertical axis shows the critical current density (x10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup>) of the obtained wire rod. Moreover, it considers that the result at the time of not heat-treating is a time of heat treatment temperature being 0 degree C, and it is shown collectively.

[0020] By heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere shows that the critical current density of an oxide superconductivity wire rod improves so that clearly from drawing 1 .

[0021] On the other hand, it does not heat-treat in the middle of \*\*\*\* processing, and also is the

same conditions, and the short length oxide superconductivity wire rod 10cm in length was produced. When the critical current density of the obtained wire rod was measured, it is  $2.7 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>. It was.

[0022] From this, when manufacturing a long wire rod, in the process of \*\*\*\* processing, by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere shows that performance almost equivalent to a short length wire rod is obtained.

[0023] (Example 2) The following experiments were conducted in order to investigate about the influence heat treatment time has on improvement in critical current density about the heat treatment performed in the process of \*\*\*\* processing.

[0024] The 10-m-long oxide superconductivity wire rod was produced like the example 1 except the heat treatment conditions performed in the process of \*\*\*\* processing. Heat treatment is 650 degrees C in temperature among the decompression atmosphere of 3Torr, and was performed on 2.5, 5, 10, 50, and the conditions of 100 hours, respectively.

[0025] Thus, the critical current density of the obtained wire rod was measured. The result is shown in drawing 2. In drawing 2, a horizontal axis shows the heat treatment time (hr) performed in the process of \*\*\*\* processing, and the vertical axis shows the critical current density ( $\times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) of the obtained wire rod. Moreover, heat treatment time shows the result at the time of not heat-treating collectively as 0 hour.

[0026] Even if there will be sufficient effect for improvement in critical current density and heat treatment time will become long more if heat treatment at 650 degrees C is performed for about 5 hours or more so that clearly from drawing 2, it turns out that there is no difference in an effect.

[0027] (Example 3) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub> And using CuO, these were blended so that it might become the composition ratio of Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.81:0.40:1.98:2.21:3.03. In the atmosphere, it set at 750 degrees C for 12 hours, this blended powder was further set at 800 degrees C for 8 hours at decompression atmosphere 1Torr, and it heat-treated in order of 8 hour \*\* at 760 degrees C. In addition, it ground after each heat treatment. The ball mill ground further the powder pass such heat treatment and pulverization, and submicron powder was obtained. After giving heat treatment at 800 degrees C for 2 hours, it was filled up with this powder into the silver pipe with an outer diameters [ 12mm of ], and an inside diameter of 10mm.

[0028] It fitted into the silver pipe with an outer diameters [ 12mm of ], and an inside diameter of 9mm, and powder with which it filled up into this silver pipe was made into the multicore line of the 61 heart, after carrying out \*\*\*\* processing to 1mm. Then, heat treatment of 10 hours was given among the decompression atmosphere of 1Torr to this multicore line at each temperature of 400, 500, 550, 600, 650, 700, 750, and 800 degrees C. Then, \*\*\*\* processing of what was obtained by doing in this way was further carried out until it was set to 1.0mm in

diameter.

[0029] After carrying out rolling processing of the multicore wire rod after this \*\*\*\* processing so that it may be set to 0.22mm in thickness, heat treatment of 50 hours was given at 850 degrees C. Then, further, rolling processing was carried out until it was set to 0.20mm in thickness, and heat treatment of 50 hours was given at 850 degrees C.

[0030] Thus, the oxide superconductivity multicore wire rod of 50m in length the long picture was produced, and the critical current density of the obtained wire rod was measured. The result is shown in drawing 3 . In drawing 3 , a horizontal axis shows the temperature in the case of the heat treatment performed in the process of \*\*\*\* processing (degree C), and the vertical axis shows the critical current density ( $\times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) of the obtained wire rod. Moreover, the result at the time of not heat-treating is collectively shown [ \*\*\*\*\* ], when heat treatment temperature is 0 degree C.

[0031] By heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere shows that the critical current density of an oxide superconductivity wire rod improves so that clearly from drawing 3 .

[0032] On the other hand, it does not heat-treat in the middle of \*\*\*\* processing, and also is the same conditions, and the short length oxide superconductivity multicore wire rod 10cm in length was produced. When the critical current density of the obtained wire rod was measured, it is  $2.3 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>. It was.

[0033] In the process of \*\*\*\* processing when manufacturing [ this ] a long multicore wire rod, after fitting in and considering it as a multicore line, by heat-treating at the temperature of 550 degrees C - 760 degrees C among decompression atmosphere shows that the performance near a short length multicore wire rod is obtained.

[0034] (Example 4) In the example 3, heat treatment of 10 hours was given at 650 degrees C among the decompression atmosphere of 3Torr also in the process of \*\*\*\* processing before fitting in and making into a multicore line powder with which it was filled up into the silver pipe. Other conditions produced the 50-m-long oxide superconductivity multicore wire rod like the example 3.

[0035] Thus, critical current density was measured about the obtained wire rod. The result is shown in drawing 4 . In drawing 4 , a horizontal axis shows the temperature in the case of the heat treatment performed in the process of \*\*\*\* processing (degree C), and the vertical axis shows the critical current density ( $\times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) of the obtained wire rod. Moreover, it considers that the result at the time of not heat-treating is a time of heat treatment temperature being 0 degree C, and it is shown collectively.

[0036] By heat-treating also in the process of \*\*\*\* processing before fitting in and considering it as a multicore line shows that the critical current density of an oxide superconductivity wire rod improves further so that clearly from drawing 4 .



[0037] In addition, it does not pass over the indication about the above example in the mere example of this invention, and it does not restrict the technical range of this invention at all.

[0038] This invention is not restricted to manufacture of a bismuth system oxide superconductivity wire rod, and can be applied also to manufacture of a thallium system and a yttrium system oxide superconductivity wire rod. However, in manufacture of a yttrium system oxide superconductivity wire rod, there is possibility of desorption of oxygen by heat treatment, and, on the other hand, there is possibility of evaporation of thallium by heat treatment in manufacture of a thallium system oxide superconductivity wire rod. Therefore, application to manufacture of a bismuth system oxide superconductivity wire rod is [ this invention ] the most effective.

[0039] Moreover, in this invention, if the degree of vacuum in the case of the heat treatment in the process of \*\*\*\* processing is decompression, it is more effective than atmospheric pressure, but if it is below the number Torr, it can perform \*\* gas more efficiently.

[0040]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, a wire rod does not expand in the case of heat treatment after rolling performed for sintering.

[0041] Therefore, the wire rod of a long picture with the uniform superconductivity characteristic is producible. Moreover, since superconductivity object tissue is not disturbed by expansion of a wire rod, an oxide superconductivity wire rod with high critical current density is obtained.

[0042] Therefore, application to a cable or a magnet is possible for the oxide superconductivity wire rod manufactured by this invention.

---

[Translation done.]

## Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

## Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06:21:16 JST 02/03/2007

Dictionary: Last updated 12/22/2006 / Priority:

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the figure showing the relation between heat treatment temperature and the critical current density of the oxide superconductivity wire rod obtained.

[Drawing 2] It is the figure showing the relation between heat treatment time and the critical current density of the oxide superconductivity wire rod obtained.

[Drawing 3] It is the figure showing the relation between heat treatment temperature and the critical current density of the oxide superconductivity wire rod obtained.

[Drawing 4] It is the figure showing the relation between heat treatment temperature and the critical current density of the oxide superconductivity wire rod obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-342607

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	7244-5G		
B 2 1 F 19/00	Z A A C			
C 0 1 G 1/00	S			
C 0 4 B 35/00	Z A A	8924-4G		
// H 0 1 B 12/04	Z A A	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

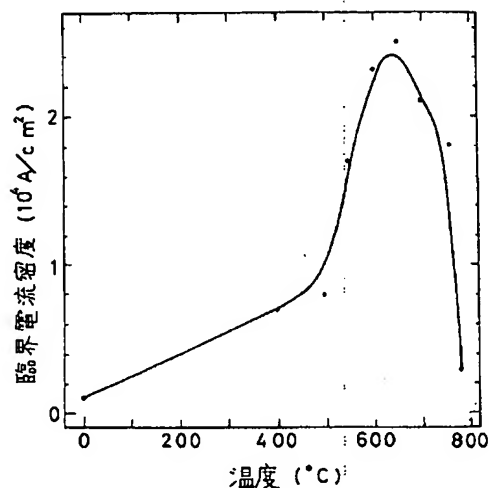
(21) 出願番号	特願平5-130221	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月1日	(71) 出願人	390014535 新技術事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
		(72) 発明者	加藤 武志 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	佐藤 謙一 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高い臨界電流密度を有する長尺の酸化物超電導線材の製造方法を提供する。

【構成】 酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属システムにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線材の製造方法であって、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線の製造方法であって、

前記伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする、酸化物超電導線の製造方法。

【請求項2】 酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後嵌合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線の製造方法であって、

前記嵌合して多芯線とした後の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする、酸化物超電導線の製造方法。

【請求項3】 前記嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする、請求項2記載の酸化物超電導線の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、酸化物超電導線の製造方法に関するものであり、特に、高い臨界電流密度を有する酸化物超電導線の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、より高い臨界温度を示す超電導材料として、セラミック系のもの、すなわち、酸化物超電導材料が注目されている。その中で、イットリウム系は90K、ビスマス系は110K、タリウム系は120K程度の高い臨界温度を示し、実用化が期待されている。

【0003】これらの酸化物超電導材料においては、粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理することにより、高い臨界電流密度を有する単芯の酸化物超電導線が得られている。また、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後嵌合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理することにより、同様に高い臨界電流密度を有する酸化物超電導多芯線が得られている。さらに、従来、このような酸化物超電導線の製造において、圧延加工および熱処理のステップを複数回繰り返すことにより、より高い臨界電流密度を有する酸化物超電導線が得られることが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】酸化物超電導線をケーブルやマグネットに応用する際には、高い臨界温度に加えて、高い臨界電流密度を有していることが必要である。また、長い酸化物超電導線においては、均一な特

2

性を持つことも必要である。

【0005】前述した従来の方法により作製された単芯および多芯の酸化物超電導線の臨界電流密度は、10cm程度の短尺線材においては、3万A/cm<sup>2</sup>以上の高い値が得られている。

【0006】しかしながら、長尺線材の製造においては、焼結のために行なわれる圧延後の熱処理の際に、線材が膨れてしまうという現象が生じる。短尺線材の場合には、焼結までの工程で原料粉末に吸着したガスは、熱処理の際線材の両端から抜けていくが、長尺線材の場合には、原料粉末に吸着したガスは、熱処理の際十分に抜けることがなく、線材内で膨張してしまうためである。そして、この線材の膨張により、線材の超電導特性が不均一となってしまうという問題があった。また、線材の膨張によって超電導体の組織が乱れるために、臨界電流密度が低下してしまうという問題もあった。

【0007】これらのことから、従来の方法で製造された長尺線材、たとえば、100m級の酸化物超電導線の臨界電流密度は、1万A/cm<sup>2</sup>程度の値しか得られなかった。

【0008】この発明の目的は、上述の問題点を解決し、高い臨界電流密度を有する長尺の酸化物超電導線の製造方法を、提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明による酸化物超電導線の製造方法は、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線の製造方法であって、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

【0010】請求項2の発明による酸化物超電導線の製造方法は、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後嵌合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線の製造方法であって、嵌合して多芯線とした後の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

【0011】請求項3の発明による酸化物超電導線の製造方法は、請求項2の発明において、嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程においても、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

## 【0012】

【作用】この発明によれば、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中熱処理が施される。この減圧雰囲気下での熱処理によって、原料粉末の吸着ガスを取除くことができ、従来のように圧延後の熱処理の際に生じる線材の膨張を防ぐことができる。

【0013】この脱ガスを目的とした熱処理は、原料粉末を金属シースにて被覆した後の伸線加工の工程において行なわれる。そのため、一旦取除かれたガスが、再び原料粉末に吸着することがない。また、この脱ガスのための熱処理は、圧延加工によって原料粉末の密度が高くなる前に行なわれる。そのため、吸着ガスを効率よく取除くことができる。

【0014】また、この発明によれば、この伸線加工の工程における熱処理は、550℃～760℃の温度で行なわれる。そのため、原料粉末の特性に影響を及ぼすことなく、吸着ガスを効率よく取除くことができる。

【0015】一般に、原料粉末の真空雰囲気での融点は約760℃であり、熱処理は融点以下で行なうことが好ましい。一方、550℃より低い温度で熱処理を行なうと、超電導相が分解して非超電導相ができることにより臨界電流密度が減少してしまうため、熱処理は550℃以上で行なうことが好ましい。

【0016】

【実施例】

(実施例1)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CuO}$  を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.81:0.40:1.98:2.21:3.03$  の組成比になるように、これらを配合した。この配合した粉末を、大気中において、750℃で12時間、800℃で8時間、さらに、減圧雰囲気1 Torr において、760℃で8時間、の順に熱処理を施した。なお、各熱処理後において、粉碎を行なった。このような熱処理および粉碎を経て得られた粉末を、さらに、ボールミルにより粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末を800℃で2時間熱処理を施した後、外径12mm、内径9mmの銀パイプ中に充填した。

【0017】この銀パイプ中に充填された粉末を、直径9mmまで伸線した後、3 Torr の減圧雰囲気中、400、500、550、600、650、700、750および800℃の各温度で、10時間の熱処理を施した。続いて、このようにして得られたものを、直径1.0mmになるまでさらに伸線加工した。

【0018】次に、この伸線加工後の線材を、厚さ0.17mmになるように圧延加工した後、850℃で50時間の熱処理を施した。その後、さらに、厚さ0.14mmになるまで圧延加工し、850℃で50時間の熱処理を施した。

【0019】このようにして、長さ10mの長尺の酸化物超電導線材を作製し、得られた線材の臨界電流密度を測定した。その結果を図1に示す。図1において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理の際の温度(℃)を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度( $\times 10^4 \text{ A/cm}^2$ )を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理温度が0℃のときとみなして、併せて示している。

【0020】図1から明らかなように、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことにより、酸化物超電導線材の臨界電流密度が向上することがわかる。

【0021】一方、伸線加工途中に熱処理を施さない場合は同様の条件で、長さ10cmの短尺の酸化物超電導線材を作製した。得られた線材の臨界電流密度を測定したところ、 $2.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  であった。

【0022】このことから、長尺線材を製造する際、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことにより、短尺線材とほぼ同等の性能が得られることがわかる。

【0023】(実施例2)伸線加工の工程において行なう熱処理について、熱処理時間が臨界電流密度の向上に及ぼす影響について調べるため、以下の実験を行なった。

【0024】伸線加工の工程において行なう熱処理条件以外は実施例1と同様にして、長さが10mの酸化物超電導線材を作製した。熱処理は、3 Torr の減圧雰囲気中650℃の温度で、それぞれ2.5、5、10、50および100時間の条件で行なった。

【0025】このようにして得られた線材の臨界電流密度を測定した。その結果を図2に示す。図2において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理時間(hr)を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度( $\times 10^4 \text{ A/cm}^2$ )を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理時間が0時間として、併せて示す。

【0026】図2から明らかなように、650℃での熱処理は、約5時間以上行なえば臨界電流密度の向上に十分な効果があり、それ以上熱処理時間が長くなっても、効果に差はないことがわかる。

【0027】(実施例3)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CuO}$  を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.81:0.40:1.98:2.21:3.03$  の組成比になるように、これらを配合した。この配合した粉末を、大気中において、750℃で12時間、800℃で8時間、さらに、減圧雰囲気1 Torr において、760℃で8時間、の順に熱処理を施した。なお、各熱処理後において、粉碎を行なった。このような熱処理および粉碎を経て得られた粉末を、さらに、ボールミルにより粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末を800℃で2時間熱処理を施した後、外径12mm、内径10mmの銀パイプ中に充填した。

【0028】この銀パイプ中に充填された粉末を、1mmまで伸線加工した後、外径12mm、内径9mmの銀パイプに嵌合して、61芯の多芯線とした。その後、この多芯線に対して、1 Torr の減圧雰囲気中、400、500、550、600、650、700、750

および800℃の各温度で、10時間の熱処理を施した。続いて、このようにして得られたものを、直径1.0mmになるまでさらに伸線加工した。

【0029】この伸線加工後の多芯線材を、厚さ0.22mmになるように圧延加工した後、850℃で50時間の熱処理を施した。その後、さらに、厚さ0.20mmになるまで圧延加工し、850℃で50時間の熱処理を施した。

【0030】このようにして、長さ50mの長尺の酸化物超電導多芯線材を作製し、得られた線材の臨界電流密度を測定した。その結果を図3に示す。図3において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理の際の温度(℃)を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度( $\times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>)を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理温度が0℃のときとして、併せて示している。

【0031】図3から明らかなように、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことにより、酸化物超電導線材の臨界電流密度が向上することがわかる。

【0032】一方、伸線加工途中に熱処理を施さない場合は同様の条件で、長さ10cmの短尺の酸化物超電導多芯線材を作製した。得られた線材の臨界電流密度を測定したところ、 $2.3 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>であった。

【0033】このことから、長尺の多芯線材を製造する際、嵌合して多芯線とした後の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことにより、短尺の多芯線材に近い性能が得られることがわかる。

【0034】(実施例4)実施例3において、銀パイプ中に充填した粉末を嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程においても、3 Torrの減圧雰囲気中、650℃で10時間の熱処理を施した。他の条件は実施例3と同様にして、長さが50mの酸化物超電導多芯線材を作製した。

【0035】このようにして得られた線材について、臨界電流密度を測定した。その結果を図4に示す。図4において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理の際の温度(℃)を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度( $\times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>)を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理温度が0℃の

ときとみなして、併せて示している。

【0036】図4から明らかなように、嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程においても熱処理を施すことにより、酸化物超電導線材の臨界電流密度は、さらに向上することがわかる。

【0037】なお、以上の実施例に関する開示は、本発明の単なる具体例にすぎず、本発明の技術的範囲を何ら制限するものではない。

【0038】本発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造に限られるものではなく、タリウム系およびイットリウム系酸化物超電導線材の製造に対しても適用可能である。しかしながら、イットリウム系酸化物超電導線材の製造においては、熱処理による酸素の脱離の可能性がある。一方、タリウム系酸化物超電導線材の製造においては、熱処理によるタリウムの蒸発の可能性がある。したがって、本発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造への適用が、最も効果がある。

【0039】また、本発明において、伸線加工の工程における熱処理の際の真空度は、大気圧よりも減圧であれば有効であるが、数 Torr 以下であれば、より効率よく脱ガスをこなうことができる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、焼結のために行なわれる圧延後の熱処理の際に、線材が膨張することがない。

【0041】そのため、超電導特性の均一な長尺の線材を作製することができる。また、線材の膨張によって超電導体の組織が乱されることもないために、臨界電流密度の高い酸化物超電導線材が得られる。

【0042】したがって、この発明により製造された酸化物超電導線材は、ケーブルやマグネットへの適用が可能である。

【図面の簡単な説明】

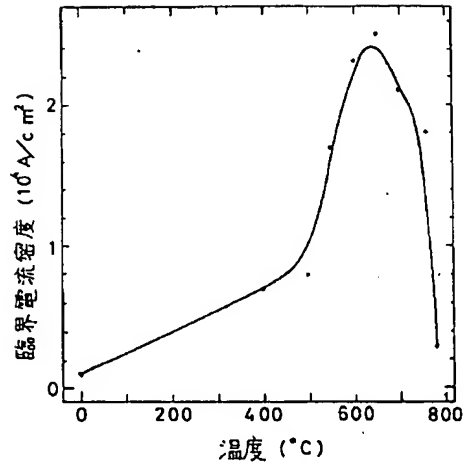
【図1】熱処理温度と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

【図2】熱処理時間と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

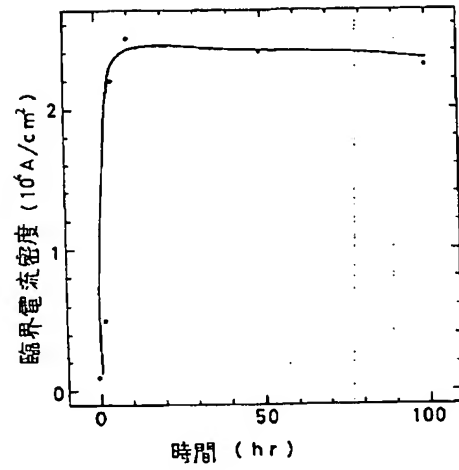
【図3】熱処理温度と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

【図4】熱処理温度と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

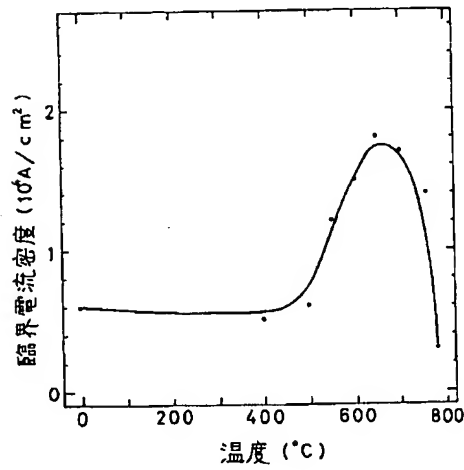
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

